

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:

2005年7月28日(28.07.2005)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2005/068683 A1

(51) 国际分类号⁷: C23C 22/00, 22/06, 22/53

(21) 国际申请号: PCT/CN2005/000024

(22) 国际申请日: 2005年1月7日(07.01.2005)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200410021031.1 2004年1月8日(08.01.2004) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国国际海运集装箱(集团)股份有限公司(CHINA INTERNATIONAL MARINE CONTAINERS (GROUP) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市蛇口工业区港湾大道2号中集集团研发中心大楼, Guangdong 518067 (CN).

(72) 发明人:及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 黄可坤(HUANG, Kekun) [CN/CN]; 中国广东省深圳市蛇口工业区港湾大道2号中集集团研发中心大楼, Guangdong 518067 (CN).

(74) 代理人: 北京律诚同业知识产权代理有限公司(LECOMTE INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国北京市海淀区知春路23号量子银座306室, Beijing 100083 (CN).

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

本国际公布:

- 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: CHROME-FREE PASSIVATING SOLUTION

(54) 发明名称: 无铬钝化液

(57) Abstract: The present invention relates to a chrome-free passivating solution, which has the following components: effective amount of oxysalts of transition metals, inorganic acids and water. Said oxysalts of transition metals are selected from a group of oxysalts containing titanium, oxysalts containing zirconium, oxysalts containing hafnium, oxysalts containing vanadium, oxysalts containing niobium, oxysalts containing tantalum, oxysalts containing molybdenum, oxysalts containing tungsten, oxysalts containing manganese, oxysalts containing technetium, and oxysalts containing rhenium, and the ratio between said oxysalts of transition metals and inorganic acids is in the range of 200-400:1. Further, said chrome-free passivating solution may comprise one or more complexing agents. The problem that noxious chrome of sexavalence and trivalence is present in the galvanizing coat and passivating solution of the prior art is solved substantially by the passivating solution of the present invention, and the said passivating solution of the present invention can replace really the passivating solution containing sexavalence and trivalence chrome of prior art, to complete the passivation of electrogalvanized and hot galvanizing coat.

(57) 摘要

本发明提供了一种无铬钝化液, 该无铬钝化液含有以下成分: 钝化有效量的含有过渡元素的含氧盐、无机酸及水; 所述含有过渡元素的含氧盐为选自含有钛的含氧盐、含有锆的含氧盐、含有铪的含氧盐、含有钒的含氧盐、含有铌的含氧盐、含有钽的含氧盐、含有钼的含氧盐、含有钨的含氧盐、含有锰的含氧盐、含有锝的含氧盐和含有铼的含氧盐; 所述含有过渡金属的盐与无机酸的重量比为 200~400:1。所述无铬钝化液还可以含有一种或多种络合剂。本发明提供的无铬钝化液可以从根本上解决了现有的产品镀锌层及钝化液中含有有毒有害的六价铬和三价铬元素的问题, 并可真正替代现有的含有六价铬和三价铬的铬酸盐钝化液, 实现对电镀锌层和热镀锌层的钝化。

无铬钝化液

技术领域

本发明涉及一种钝化液，尤其涉及一种无铬钝化液。

5

背景技术

电镀锌层和热镀锌层必须经过钝化才能提高其耐蚀性和表面装饰性。目前，对电镀锌层和热镀锌层的钝化都是采用铬酸盐钝化液，其钝化方法简单、成本低，大大提高了钢铁件镀锌层的抗腐蚀能力。但是铬酸盐钝化形成的钝化膜以及铬酸盐钝化液废液中均含有对人体健康和环保有着严重影响的六价铬，国家已明文规定必须对铬酸盐钝化液废液进行处理后才能排放；国内外有许多汽车、电子、家电行业也分别作出在规定的时间内镀锌层钝化膜中不得含有六价铬的禁令，甚至有些企业不允许在钝化膜中存在三价铬。为此，人们正致力研究能够替代铬酸盐钝化液的无铬钝化方法。

15 专利申请号为 00114178，发明名称为“用于保护镀锌层的无铬钝化液及其涂覆方法”公开了一种无铬钝化液，该无铬钝化液是“选择无毒可溶性钼酸盐作缓蚀剂与无毒水溶性丙烯酸酯树脂溶液配制成的”。虽然所述钝化液中无铬，但却不能代替现有的铬酸盐钝化液，因为其必须涂覆在清洁的镀锌工件表面，形成表面树脂覆膜，而非真正的使镀锌层钝化。不但不能利用现有的铬酸盐钝化设备，增大设备投资成本，而且表面树脂覆膜易脱落，其结果是降低了镀锌工件的耐蚀性和表面装饰性。迄今为止，还没有一种能够真正替代铬酸盐钝化液的无铬钝化液。

20

发明内容

25 本发明的目的在于提供一种无铬钝化液，该钝化液能够替代铬酸盐钝化液对镀锌层进行钝化，且防腐性能与六价铬彩色钝化工艺相当。

根据本发明的目的，本发明提供了一种无铬钝化液，该无铬钝化液含有以下成分：

钝化有效量的含有过渡元素的含氧盐；

30

无机酸；及

水;

其中所述含有过渡元素的含氧盐为选自含有钛的含氧盐、含有锆的含氧盐、含有铪的含氧盐、含有钒的含氧盐、含有铌的含氧盐、含有钽的含氧盐、含有钼的含氧盐、含有钨的含氧盐、含有锰的含氧盐、含有锇的含氧盐和含有铼的含氧盐;

所述盐与无机酸的重量比为 200 ~ 400: 1。

术语“过渡元素”为元素周期表中从 IIIB 族到 VIII 族的化学元素。本发明所用的过渡元素属于元素周期表中 IVB 族、VB 族、VIB 族及 VIIB 族的化学元素。优选的, 所述过渡元素为锰、钛、钼、钒、锆。

10 本发明所述的含氧盐是各种含氧酸的络阴离子与金属阳离子或铵根离子所组成的盐类化合物。所述含有过渡元素的含氧盐为各种过渡元素与含氧盐所组成的盐类化合物, 如高锰酸钾、钼酸铵、偏钒酸钠、硫酸氧钛等, 优选含有上述过渡元素的碱金属盐、铵盐或钛盐。

15 所述含有过渡元素的含氧盐为选自含有钛的含氧盐、含有锰的含氧盐、含有钼的含氧盐、含有钒的含氧盐和含有锆的含氧盐的至少一种或二种。即, 该盐可以单独用于本发明, 也可以将两种以上含有过渡元素的含氧盐混合使用。在实际应用中, 本领域技术人员还可以根据需要将三种以上的含有过渡元素的含氧盐混合用于本发明。当联合使用时, 可以先将两种以上的盐先混合, 再配制钝化液, 也可以直接配制钝化液而不需事先混合, 两种方式所配制出的钝化液是相同的。

20 优选的, 所述含有过渡元素的含氧盐为两种, 两种盐的重量比为 35 ~ 45: 1。在本发明的一个具体实施方案中, 钼酸铵与高锰酸钾的重量比为 35: 1。在该实施方案中, 钼酸铵与高锰酸钾的重量比也可以为 1: 35。

25 本发明所述的无铬钝化液还可包含一种或多种硅酸盐, 优选的是碱金属的硅酸盐或硅酸铵, 如硅酸钠、硅酸钾、硅酸铵等。一种或多种含有过渡金属的盐可以与该硅酸盐按照一定比例进行混合, 用于配制本发明的无铬钝化液。优选的, 所述含有过渡元素的含氧盐与硅酸盐的重量比为 35 ~ 45: 1。在本发明的一个具体实施方案中, 将钼酸铵与硅酸钠按照重量比 45: 1 进行混合。

30 由于现有技术采用铬酸盐钝化液, 钝化形成的钝化膜以及铬酸盐钝化液废液中含有对人体健康和环保有着严重影响的六价铬。在电镀及其它废水评价标

准中,当废水中含有 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、S、As、 CN^- 、Hg、Bb、F、苯类、硝基苯类、苯胺类、有机磷、有机氯、表面活性剂、悬浮物等时,需经过处理才能排放。本发明所用含有过渡元素的含氧盐不在此范围,因此本发明同现有技术相比,从根本上解决了现有产品的镀锌层及钝化液中含有有毒有害的六价铬和三价铬的问题,避免六价铬和三价铬对人体及环境造成的危害。

在本发明所述的无铬钝化液中,无机酸可以使镀锌层表面活化,促成金属的溶解,以引发钝化过程的进行,因此可以与镀锌层表面的金属锌反应,使之氧化成为锌离子的无机酸均可以用于本发明,并且,其它可以引发该氧化反应的氧化剂也应在本发明的范围之内。

本发明所述的无机酸为选自硫酸、盐酸、硝酸、硼酸、磷酸、氯磺酸、氢氟酸、冰醋酸等的一种或多种。优选的,所述无机酸为选自硫酸、盐酸、硝酸的一种或多种。更优选的,所述无机酸为选自硫酸、硝酸和盐酸的两种,两种无机酸的重量比为 7~10:1。在本发明的一个具体实施方案中,硫酸与硝酸的重量比为 7~10:1。在该实施方案中,硫酸与硝酸的重量比也可以是 1:7~10。

所述含有过渡金属的含氧盐与无机酸的重量比应为 200~400:1。在本发明中,含有过渡金属的含氧盐与无机酸的重量比会影响钝化反应的速度和钝化膜的外观。

进一步的,本发明所述的无铬钝化液,还可以包含一种或多种络合剂。在本发明中,络合剂可以用于稳定钝化液中的金属离子,从而使钝化反应顺利进行。例如,有机酸可与镀锌层表面溶解的锌离子络合,成为可溶的络合物,从而防止锌离子与镀锌层表面的氢氧根离子生成不溶的氢氧化锌沉积在表面,促使钝化膜很好的形成。

本发明所述的络合剂可以为一种或多种有机酸,也可以为有机酸与过氧化物的混合物。所述有机酸既包括柠檬酸、酒石酸、焦磷酸、氨三乙酸、乙二胺四甲基膦酸(EDTMP)、氨基磺酸、羧基乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)等,也包括各种含羟基的有机膦酸,如羟基乙叉二膦酸(HEDP)、羟基丙叉二膦酸(HPDP)、2-羟基膦酰基乙酸、1-羟基-2-萘甲酸、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸、1-羟基-2-(3-吡啶基)乙烷-1,1-双膦酸、2-羟基膦酰基乙酸(HPAA)、1-羟

基-丁叉-1,1-二膦酸 (HBDP)、1-羟基-乙叉-1,1-二膦酸 (HDEP)、1-羟基-羟基-二膦酸等。所述过氧化物包括过氧化氢、过氧化钾及过氧化钠等。

在本发明的一个具体实施方式中,所述的络合剂为三种有机酸的混合物,三种有机酸的重量比为 6: 5: 1。在本发明的另一个具体实施方式中,所述的
5 络合剂为两种有机酸与过氧化物的混合物,两种有机酸与过氧化物的重量比为 6: 5: 1。

为了使钝化反应顺利的进行,以保持较快的成膜(钝化膜)速度,应当控制本发明所述无铬钝化液的 pH 值为酸性,优选的,该无铬钝化液的 pH 值为 1~3。

10 本发明通过配方筛选和优化,证明每升无铬钝化液中含有以下含量的组分时,钝化效果较好。

配方:	组分	1 升
	含有过渡元素的含氧盐	20~35 克
	无机酸	0.05~0.15 克
15	水	余量

在上述配方中,含有过渡元素的含氧盐还可以用含有过渡元素的含氧盐与硅酸盐的混合物代替。

上述配方中还可以进一步添加络合剂 18~38 克。

本发明所述的无铬钝化液可以采用本领域的常规技术进行配制,具体配制
20 方法可参考现有的铬酸盐钝化液的配制工艺。例如,当配制 1 升无铬钝化液时,按照本发明具体实施例的特定配比将盐、络合剂、氧化剂等混合在一起,再加入水至 1 升,即可配制成 pH 1~3 的钝化液。

本发明提供的无铬钝化液可以用于镀锌层的钝化,钝化的操作条件同现有铬酸盐钝化的工艺相同。在室温条件下,首先将镀锌件的表面清洗干净,再将
25 镀锌件的被钝化层浸入钝化液中 4~10 秒,经水洗后晾干和烘干,逐渐形成浅蓝绿较多的彩色钝化膜。

镀锌件在钝化液中浸渍的时间(即钝化时间)越长,钝化膜愈厚,但过厚的钝化膜附着力和光泽变差。pH 值较高时,时间可以长一些;钝化液温度高时,浸渍时间可以短一些。在钝化过程中,钝化液的 pH 是不断上升的,成膜
30 速度也随之降低,当 pH 值偏高时,可用硝酸、硫酸等进行调整。总之,本领

域的技术人员在实际应用时，可以根据具体情况调整钝化的工艺条件。

本发明的含钼、锰、钛等的盐、络合剂以及无机酸与镀锌层反应，在锌层上形成一层多结构的无铬钝化膜。经样品的批量试验，钝化工艺稳定可行，经抗腐蚀可靠性试验，完全符合标准。

- 5 镀锌钝化盐雾试验结果表明本发明所钝化的镀锌层的防腐蚀性性能优于目前所采用的蓝白钝化工艺，与彩色钝化工艺相当。

下面，通过对本发明较佳实施方式的描述，详细说明但不限制本发明。

发明的具体实施方式

- 10 以下具体实施例中所用的试验材料如无特别说明，均为市售购买产品。其中，硫酸、硝酸及盐酸均为未经稀释的浓酸。

无铬钝化液的制备

【实施例 1】

- 15 取 20 克高锰酸钾、38 克柠檬酸、0.15 克硫酸、水配制成 1 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

钝化的操作条件同现有铬酸盐钝化的工艺相同。在室温条件下，将镀锌层浸入钝化液中 4~10 秒，经水洗后晾干和烘干，逐渐形成浅蓝绿较多的彩色钝化膜。

【实施例 2】

- 20 取 20 克硫酸氧钛、38 克柠檬酸、0.15 克硫酸、水配制成 1 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

钝化过程同实施例 1。

【实施例 3】

- 25 取 20 克钼酸胺、38 克柠檬酸、0.15 克硫酸、水配制成 1 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

钝化过程同实施例 1。

【实施例 4】

- 30 取 3402.78 克钼酸胺、97.22 克高锰酸钾（即钼酸胺与高锰酸钾的重量比为 35: 1）、1800 克酒石酸、5 克盐酸，与水配制成 100 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

钝化过程同实施例 1。

【实施例 5】

取 195.65 克钼酸胺、4.35 克硅酸钠(即钼酸胺与硅酸钠的重量比为 45:1)、38 克焦磷酸、1.5 克硝酸, 与水配制成 10 升钝化液, 其 pH 值为 1~3。

5 钝化过程同实施例 1。

【实施例 6】

取 3000 克按照实施例 1 的配比制成的盐、1000 克柠檬酸、833 克酒石酸、167 克焦磷酸(即柠檬酸、酒石酸、焦磷酸的重量比为 6: 5: 1, 络合剂总量为 2000 克)、7 克硝酸, 与水配制成 100 升钝化液, 其 pH 值为 1~3。

10 钝化过程同实施例 1。

【实施例 7】

取 3000 克按实施例 5 的配比制成的盐、1000 克柠檬酸、833 克酒石酸、167 克焦磷酸(即柠檬酸、酒石酸、焦磷酸的重量比为 6: 5: 1, 络合剂总量为 2000 克)、7 克硝酸, 与水配制成 100 升钝化液, 其 pH 值为 1~3。

15 钝化过程同实施例 1。

【实施例 8】

取 3000 克盐(同实施例 1)、1000 克柠檬酸、833 克酒石酸、167 克焦磷酸(即柠檬酸、酒石酸、焦磷酸的重量比为 6: 5: 1, 络合剂总量为 2000 克)、7 克盐酸, 与水配制成 100 升钝化液, 其 pH 值为 1~3。

20 钝化过程同实施例 1。

【实施例 9】

取 3000 克盐(同实施例 5)、1000 克柠檬酸、833 克酒石酸、167 克焦磷酸(即柠檬酸、酒石酸、焦磷酸的重量比为 6: 5: 1, 络合剂总量为 2000 克)、7 克硫酸, 与水配制成 100 升钝化液, 其 pH 值为 1~3。

25 钝化过程同实施例 1。

【实施例 10】

取 2500 克盐(同实施例 1)、1250 克焦磷酸、1042 克氨三乙酸、208 克过氧化钠(即焦磷酸、氨三乙酸与过氧化钠的重量比为 6: 5: 1, 络合剂总量 2500 克)、5 克硝酸, 与水配制成 100 升钝化液, 其 pH 值为 1~3。

30 钝化过程同实施例 1。

【实施例 11】

取 2500 克盐（同实施例 1）、1250 克焦磷酸、1042 克乙二胺四甲基磷酸、208 克过氧化钠（即焦磷酸、磷酸化合物与过氧化钠的重量比为 6: 5: 1，络合剂总量 2500 克）、5 克硫酸，与水配制成 100 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

5 钝化过程同实施例 1。

【实施例 12】

取 2500 克盐（同实施例 5）、1250 克焦磷酸、1042 克乙二胺四甲基磷酸、208 克过氧化钠（即焦磷酸、磷酸化合物与过氧化钠的重量比为 6: 5: 1，络合剂总量 2500 克）、5 克硝酸，与水配制成 100 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

10 钝化过程同实施例 1。

【实施例 13】

取 2500 克盐（同实施例 5）、1250 克焦磷酸、1042 克羟基乙叉二磷酸、208 克过氧化钠（即焦磷酸、磷酸化合物与过氧化钠的重量比为 6: 5: 1，络合剂总量 2500 克）、5 克硝酸，与水配制成 100 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

15 钝化过程同实施例 1。

【实施例 14】

取 2500 克盐（同实施例 5）、1250 克焦磷酸、1042 克羟基乙叉二磷酸、208 克过氧化钠（即焦磷酸、磷酸化合物与过氧化钠的重量比为 6: 5: 1，络合剂总量 2500 克）、5 克盐酸，与水配制成 100 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

20 钝化过程同实施例 1。

【实施例 15】

取 3000 克盐（同实施例 6）、2000 克络合剂（同实施例 6）、0.625 克硫酸、4.375 克硝酸（即硝酸与硫酸的重量比为 7: 1），与水配制成 100 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

25 钝化过程同实施例 1。

【实施例 16】

取 2500 克盐（同实施例 9）、2500 克络合剂（同实施例 9）、4.55 克硝酸、0.45 克盐酸（即硝酸与盐酸的重量比为 10: 1），与水配制成 100 升钝化液，其 pH 值为 1~3。

30 钝化过程同实施例 1。

无铬钝化液的性能评价

【实施例 17】镀锌钝化盐雾试验

本试验通过比较本发明的无铬钝化与镀锌铬酸盐钝化(包括彩色钝化和蓝白钝化)的镀锌层耐腐蚀效果,以评价本发明提供的无铬钝化液的防腐蚀性能。

5 试样的制备:本试验中试样 1~3 采用上述实施例 1 的无铬钝化液配方和工艺制备得到;试样 4~6 采用上述实施例 5 的无铬钝化液配方和工艺制备得到;试样 7~10 采用常规的低铬钝化液配方和工艺制备得到,其中试样 7~8 为铬彩色钝化,试样 9~10 为铬蓝白钝化。

10 本试验通过盐雾试验来检验和评价镀锌层表面的抗腐蚀能力。“盐雾试验”(国标 GB6458-1986,一种破坏性试验)反映了产品的防腐性能,“盐雾试验”的时间越长,产品防腐性能越好。

“盐雾试验”的试验周期为 48 小时,所有试样均置于同一试验条件下。具体试验方法参照 GB6458-1986 试验标准;按照 GB12335-1990 评级标准对试验结果进行评价。

15 结果见表 1。结果表明本发明所钝化的镀锌层的防腐蚀性能优于目前所采用的蓝白钝化工艺,与彩色钝化工艺相当。

表 1 镀锌无铬钝化

序号	试样说明	外观评级	腐蚀评级	腐蚀等级
1	无铬钝化	B	9	B9
2	无铬钝化	B	9	B9
3	无铬钝化	B	9	B9
4	无铬钝化	B	9	B9
5	无铬钝化	B	9	B9
6	无铬钝化	B	9	B9
7	铬彩色钝化	B	10	B10
8	铬彩色钝化	B	9	B9
9	铬蓝白钝化	F	1	F1
10	铬蓝白钝化	F	1	F1

工业应用性

本发明与现有技术相比具有以下优点：

1、本发明同现有技术相比，从根本上解决了现有产品的镀锌层及钝化液中含有有毒有害的六价铬和三价铬元素的问题，避免六价铬和三价铬元素对人体及环境造成的危害。

2、本发明可真正代替现有的含有六价铬和三价铬的铬酸盐钝化液，实现对电镀锌层和热镀锌层的钝化，克服了现有技术的涂覆工艺而产生的表面树脂覆膜易脱落的问题。

3、本发明所钝化的镀锌层的防腐蚀性能优于目前所采用的蓝白钝化工艺，与彩色钝化工艺相当。

4、使用本发明的钝化液可以利用现有的铬酸盐钝化设备，降低了使用该钝化液的成本；其钝化处理的温度、时间等工艺与原有的铬酸盐钝化工艺基本相同，可为企业节省大量的工人培训费用。因此，本发明具有较高的经济效益和社会效益。

以上对本发明的详细描述并不限制本发明，本领域技术人员可以根据本发明作出各种改变和变形，只要不脱离本发明的精神，均应属于本发明的权利要求所定义的范围。

权利要求书

- 1、一种无铬钝化液，其特征在于该无铬钝化液含有以下成分：
钝化有效量的含有过渡元素的含氧盐；
5 无机酸；及
水；
其中所述含有过渡元素的含氧盐为选自含有钛的含氧盐、含有锆的含氧盐、含有铪的含氧盐、含有钒的含氧盐、含有铌的含氧盐、含有钽的含氧盐、含有钼的含氧盐、含有钨的含氧盐、含有锰的含氧盐、含有锇的含氧盐和含有铼的含氧盐；
10 所述盐与无机酸的重量比为 200 ~ 400: 1。
- 2、权利要求 1 所述的无铬钝化液，其特征在于所述无铬钝化液进一步含有络合剂。
- 3、权利要求 1 所述的无铬钝化液，其特征在于所述含有过渡元素的含氧盐为选自含有钛的含氧盐、含有锰的含氧盐、含有钼的含氧盐、含有锆的含氧盐和含有钒的含氧盐的至少一种或二种。
15
- 4、权利要求 3 所述的无铬钝化液，其特征在于所述含有过渡元素的含氧盐为两种盐的混合物，两种盐的重量比为 35 ~ 45: 1。
- 5、权利要求 1 所述的无铬钝化液，其特征在于所述无机酸为选自硫酸、
20 盐酸和硝酸的一种或多种。
- 6、权利要求 5 所述的无铬钝化液，其特征在于所述无机酸为选自硫酸、硝酸和盐酸的两种，两种无机酸的重量比为 7 ~ 10: 1。
- 7、权利要求 1 或 2 所述的无铬钝化液，其特征在于所述无铬钝化液的 pH 值为 1 ~ 3。
- 25 8、权利要求 1 或 2 所述的无铬钝化液，其特征在于所述无铬钝化液进一步含有一种或多种硅酸盐。
- 9、权利要求 7 所述的无铬钝化液，其特征在于所述硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾或硅酸铵。
- 10、权利要求 7 所述的无铬钝化液，其特征在于所述含有过渡元素的含氧盐与硅酸盐的重量比为 35 ~ 45: 1。
30

11、权利要求 2 所述的无铬钝化液，其特征在于所述络合剂为有机酸或过氧化物。

12、权利要求 11 所述的无铬钝化液，其特征在于所述有机酸为选自柠檬酸、酒石酸、焦磷酸、氨三乙酸、乙二胺四甲基膦酸、氨基磺酸、羧基乙酸、
5 乙二胺四乙酸、羟基乙叉二膦酸、2-羟基膦酰基乙酸、1-羟基-2-萘甲酸、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸、1-羟基-2-(3-吡啶基)乙烷-1,1-双膦酸、羟基丙叉二膦酸、2-羟基膦酰基乙酸、1-羟基-丁叉-1,1-二膦酸、1-羟基-乙叉-1,1-二膦酸、1-羟基-羟基-二膦酸的一种或几种。

13、权利要求 12 所述的无铬钝化液，其特征在于所述络合剂为三种有机
10 酸的混合物，三种有机酸的重量比为 6: 5: 1。

14、权利要求 12 所述的无铬钝化液，其特征在于所述络合剂为两种有机酸与过氧化物的混合物，两种有机酸与过氧化物的重量比为 6: 5: 1。

15、权利要求 1 或 2 所述的无铬钝化液，其特征在于每升钝化液中含有以下成分：

15	含有过渡元素的含氧盐	20~35 克
	络合剂	18~38 克
	无机酸	0.05~0.15 克
	水	余量

16、权利要求 15 所述的无铬钝化液，其特征在于所述含有过渡元素的含
20 氧盐被该盐和硅酸盐的混合物所代替。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2005/000024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷: C23C22/00, C23C22/06, C23C22/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C22/+

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, PAJ (non chrome passiv+ Cr chromium oxysalt acid titanium zirconium hafnium vanadium niobium tantalum molybdenum tungsten manganese technetium rhenium)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1268583A (HUA NAN UNIV OF SCIENCE & ENGI) 04.Oct.2000 (04.10.2000) the whole document	1-16
A	US6524403B1 (MACDERMID INC.) 25.Feb.2003 (25.02.2003) the whole document	1-16
A	CN1386901A (NIPPON BACALAIJINGU CO LTD) 25.Dec.2002 (25.12.2002) the whole document	1-16
A	CN1301883A (NIPPON BACALAIJINGU CO LTD) 04.Jul.2001 (04.07.2001) the whole document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15.Mar.2005 (15.03.2005)

Date of mailing of the international search report

21 · APR 2005 (21 · 04 · 2005)

Name and mailing address of the ISA/

No.6 XituchengRD Jimenqiao Haidian District BEIJING

Authorized officer

SHI, Weiliang

Facsimile No. 86-10-62019451

Telephone No. 86-10-62084685

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2005/000024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1268583A	2000-10-04	None	
US6524403B1	2003-02-25	US6524403B1	2003-02-25
		WO03018872A	2003-03-06
		EP1419288A	2004-05-19
		EP20020723998	2002-05-01
CN1386901A	2002-12-25	JP2002030460A	2002-01-31
		CN1386901A	2002-12-25
CN1301883A	2001-07-04	JP2001181860A	2001-07-03
		CN1301883A	2001-07-04
		CA2396041A	2001-07-05
		WO0148264	2001-07-05
		AU2451901A	2001-07-09
		EP1246953A	2002-10-09
		EP20000988297	2000-12-22
		US2003213533A	2003-11-20
		TW581824B	2004-04-01
		US6736908B	2004-05-18

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/000024

A. 主题的分类

IPC⁷: C23C22/00, C23C22/06, C23C22/53

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C23C22/+

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC, WPI, PAJ (non chrome passiv+ Cr chromium oxysalt acid titanium zirconium hafnium vanadium niobium tantalum molybdenum tungsten manganese technetium rhenium) CNPAT CNKI(无铬 钝化 含氧 硫酸 硝酸 磷酸 硼酸 盐酸 络合剂 有机酸)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1268583A (华南理工大学) 04.10 月 2000 (04.10.2000) 全文	1-16
A	US6524403B1 (MACDERMID 公司等) 25.2 月 2003 (25.02.2003) 全文	1-16
A	CN1386901A (日本巴卡莱近估股份有限公司) 25.12 月 2002 (25.12.2002) 全文	1-16
A	CN1301883A (日本巴卡莱近估股份有限公司) 04.7 月 2001 (04.07.2001) 全文	1-16

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

15.3 月 2005 (15.03.2005)

国际检索报告邮寄日期

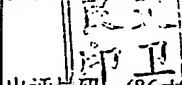
21.4 月 2005 (21.04.2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员



史卫良

电话号码: (86-10)62084685

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2005/000024

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1268583A	2000-10-04	None	
US6524403B1	2003-02-25	US6524403B1	2003-02-25
		WO03018872A	2003-03-06
		EP1419288A	2004-05-19
		EP20020723998	2002-05-01
CN1386901A	2002-12-25	JP2002030460A	2002-01-31
		CN1386901A	2002-12-25
CN1301883A	2001-07-04	JP2001181860A	2001-07-03
		CN1301883A	2001-07-04
		CA2396041A	2001-07-05
		WO0148264	2001-07-05
		AU2451901A	2001-07-09
		EP1246953A	2002-10-09
		EP20000988297	2000-12-22
		US2003213533A	2003-11-20
		TW581824B	2004-04-01
		US6736908B	2004-05-18